⑫公表特許公報(A)

昭62 - 501338

@Int_Cl_4

識別記号

厅内整理番号

審 査 請 求 未請求

母公表 昭和62年(1987)6月4日

B 05 D 7/00

C-7258-4F *

予備審査請求 未請求

部門(区分) 2(1)

(全 6 頁)

49発明の名称 金属被覆中空微小球体

> ②特 QΕ 昭61-500334

6868年 殂 昭60(1985)12月23日

❷翻訳文提出日 昭61(1986)8月28日

88国際出題

PCT/US85/02533

砂国際公開番号 WO86/03995

國国際公開日 昭61(1986)7月17日

優先権主張

到1984年12月31日到米国(US)到687997

砂発 明 者

ライト, フレデリツク エー

アメリカ合衆国, テネシー 37404, チャタノーガ, モリス ヒル

ロード 2223

の出 頤 入

ペーパー アプリケーションズ

アメリカ合衆国, テネシー 37404, チャタノーガ, カンバーラン

インターナショナル, インコ

ド ストリート 601

ーポレイテイド

20代 理 人

弁理士 青木 外4名

動指 定 国

AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特

許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

- 1.(a) 約60ミクロンないし約 180ミクロンの範囲の平均 粒子サイズ径を有する、多量の中空微小球体を熱硬化性パイ ンダー接着剤と、該域小球体が漏れるまで激しく混合するエ
- (b) 金属フレークを工程(a) の温潤微小球体に、鼓湿潤微 小球体が該金属フレークで被覆されるまでゆっくり添加する T.P.
- (c) 無を加え、工程(b) からの金属被覆数小球体の温度を 約350°Fまでゆっくり上昇させ、そうして該パインダーを視 化させそして該金属フレークを該做小球体に結合する工程、 # F 78 '
- (d) 工程(c) からの金属被覆微小球体を、さらに加熱する ことなく設金属被覆微小球体が乾燥するまで間歇的に撹拌す る丁段
- の結合からなることを特徴とする金属被覆中空微小球体の製
- 2. 該熟硬化性パインダー接着剤が重合性有機ションと共 重合性モノマーまたはコポリマーから成る請求の範囲第1項 記載の方法.
- 3. 該重合住有機シランが3〔2(ビユルペンジルアミノ) エチルアミノ〕プロピルトリメトキシシランであり、該共成 合性モノマーがガンマーブチロラクトンである請求の範囲第 2 項記載の方法。

- 4. 該然硬化性パインダー接着剤を最終製品の約3ないし 約4重量%の量で添加する請求の範囲第1項記載の方法。
- 5. 該金属フレークが約6ないし10ミクロンの平均サイ ズを有する請求の範囲第1項記載の方法。
- B. 該中空獣小球体が約 100ないし約 150ミクロンの平均 粒子サイズを有する請求の範囲第1項記載の方法。
- 7. 該工程(c) において温度を約 220°Fないし約 240°F に上昇させる請求の範囲第1項記録の方法。
- 8. 工程(a) において、約 140°Fないし約 160°Fの温度 が得られるまで熱を加える請求の範囲第1項記載の方法。
- 9. 該金属フレークが亜鉛、アルミニウム、鈕、餌、ステ ンレススチール、白金、金またはこれらの組合せから成る額 求の範囲第1項記載の方法。
- 10.(a) 約60ミクロンないし約180ミクロンの疑題の平均 粒子サイズ径を有する多量の中空微小球体を、最終製品の重 量蒸煤で約3ないし約6重量%の、有機管能性シランおよび 共重合性モノマーから成る熱硬化性パインダー接着剤と、該・ 微小球体が濡れるまで激しく混合する工程、
- (b) 約6ミクロンないし約10ミクロンの平均サイズを有 する、金属フレークを工程(a) からの該温潤は小球体に、該 湿剤酸小球体が核金属フレークで被覆されるまでゆっくり添 加する工程。
- (e) 熱を加え、工程(b) からの金属被覆微小球体の温度を 約350 Fまでゆっくり上昇させ、そして該パインダーを硬化 させそして該金属フレークを該微小球体に結合する工程、お

1 U

(d) 工程(c) からの該金属被覆微小球体を、さらに加熱することなく該金属被覆微小球体が乾燥するまで間歇的に撹拌する工程

の結合から成る金属被覆中空微小球体の製造方法。

- 11. 工程(b)において、工程(c)の該認罰微小球体に関し約 15ないし約30重最%の金属フレークを添加する請求の範 題第10項記載の方法。
- 12. 該贷小球体が約 1.65ないし 170ミクロンの平均粒子サイズを有し、工程(a) からの該湿潤微小球体に関し約1.8ないし約2.2 重量光の金属フレークが使用される請求の範囲第1.1 項記載の方法。
- 13.(a) 約60ミクロンないし約180ミクロンの範囲の平均 粒子サイズ径を有する多量の中空微小球体を、最終製品の重 量基準で約3ないし約6重量%の熱硬化性パインダー接着剤 と、該接着剤は有機官能性シランおよび共重合性モノマーか らなる、鼓微小球体が濡れるまで激しく撹拌し、
- (b) 金属フレークを工程(a) からの湿潤飲小球体に、設湿 潤飲小球体が該金属フレークで被覆されるまで添加し、該金 瓜フレークは約2ミクロンないし約10ミクロンの平均サイズを有し、
- (c) 熱を加え、工程(b) からの金属被覆微小球体の温度を、 約350 下までの温度に到達するまで上昇させ、それによって 該バインダーを硬化させ、そして該金属フレークを該微小球 体に結合し、そして、

数金属フレークが亜鉛、アルミニウム、銭、鋼、ステンレススチール、白金、金またはそれらの組合せから成る請求の 範囲第10項記載の方法。

- 17. 非導電性中空散小球体が約6 0 ミクロンないし約 180 ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有し、金属フレークが 契質的に固々の該中空散小球体を被覆し、該金属フレークが 熱硬化性バインダー接着剤によって中空微小球体の外部表面 に結合された内部表面を有することから成る金属被覆中空敞 小球体。
- 18. 該中空微小球体が約 100ミクロンないし約 180ミクロンの平均粒子サイズ径を有し、該金属フレークが約6ミクロンないし約10ミクロンの平均サイズを有し、該熱硬化性バインダー接着剤が有機管能シランと共重合性モノマーとの反応生成物からなる請求の範囲第17項記載の金属被覆中空微小球体。
- 19. 該金属フレークが、亜鉛、アルミニウム、健、鋼、ステンレススチール、白金、金またはそれらの組合せから成る 防水の範囲第18項記載の金属被模中空微小球体。
- 20. 該金属被覆中空歇小球体が約 100ミクロンないし約 150 ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有する額求の範囲 第17項記載の金属被覆中空微小球体。

- (d) 工程(c) からの金属被覆微小球体を、更に加熱することなく該金属被覆微小球体が乾燥するまで周歇的に提し、その後に該金属被覆微小球体を製品として回収することによって得られた金属被覆中空微小球体。
- 14. 工程(a) の前に該做小球体を予熱し、そして該予熱を

該数小球体が約 140°Fないし 180°Fの温度に加熱されるまで続けること、

数工程(c) において温度を約 220°Fないしわ 240°Fに上昇すること、

該中空微小球体が約 100ミクロンないし約 180ミクロンの 平均粒子サイズ径を有すること、該金属フレークが約 6 ミクロンないし約 1 0 ミクロンの平均サイズを有し亜鉛、アルミニウム、仮、領、ステンレススチール、白金、金またはそれらの組合せからなることも含む韓求の範囲第 2 項配載の方法。

- 15. 該無硬化性バインダー接着剤が、3 (2 (ビニルベンジルアミノ)エチルアミノ)プロビルトリメトキシシランであり、該共重合性モノマーがガンマーブチロラクトンである 請求の範囲第14項記載の方法。
- 16. 熱が工程(4) で該中空散小球体と該バインダーとの混合 物が約 140°Fないし約 160°Fの温度に加熱されるまで加え られること、および、

該工程(c) での温度が約 220°F ないし約 300°F に上昇されること。

該中空微小球体が約 100ミクロンないし約 180ミクロンの 範囲の平均粒子サイズほぞ有すること、および、

明白田・古

金属被预中空微小球体

本発明は、広くは金属被覆微小球体(microsphere)に関する。更に詳しくは、本発明は熱硬化性接着剤によって露出した金属粒子が結合された中空微小球体に関する。

発明の背景

一般的背景情報として、次のことを述べる。

米国特許第 4,137,367号 (1979年) には、希尔酸により特定条件下に表面をエッチングして、元の精造を保持しながら 外閣のオクタヘドラル層を除去したフィロケイ酸塩鉱物が開示されている。

この酸エッチングにより、次の緩和な條件下適当な溶剤中での有機シランとの額合を受けるシラノール基が露出すると 記載されている。

フライアッシュ粒子に結合しそれで被覆されている多孔性 ガラスペレット核もまた知られている。このようなペレット は0.5~20mのオーダーであってや、大きく、米国特許郊 4.143,202号に開示されている。

有機官能性ションとアミンシリケートから成る種々のカップリング利およびそれによる戦雄強化処理も知られている。このようなアミンシリケート成分は1000より小さい重合度を有している。米国特許第 3,849,320号 (1976年) には、上記

配合が強化材料の表面へのカップリング剤の空間配置をより 段く調整できると記載されている。

有機重合体および樹脂と予無石炭フライアッシュとの類和性を改良する努力が米国特許第 4,336,284号 (1982年) に開示されている。これらの努力には、化学剤の本質的に疎水性の単分予部分被費で厚みは 100人より小さくて石炭フライアッシュを部分的に披露することが含まれる。

以前に、静電気発生を消散および調節するための努力がなされ、複合材料中への炭素粉充填削が使用されることになった。炭素を含有するこれらの複合材料は、網院および例えばコンピュータセンターで静電気発生を防ぐために使用された。しかしながら、不都合なことに、このような複合物は貧弱な物理的性質を示す。

発明の契約

本発明は金属被理中空微小球体の製造物および製造方法に 関する。本方法は、中空微小球体を該中空微小球体を被理するための接着性バインダーと激しく假搾すること、こうして 被理された中空微小球体に金属フレークを添加すること、微 小球体・バインダーー金属中間生成物を約 850° Fまでの過 皮に徐々に均一に加熱すること、その後、加熱された中空微 小球体・バインダーー金属中間生成物を更に加熱することを く、間歇的に混合またはタンブル(即ち撹拌)して生成物で の金属被覆中空微小球体が得られるようにバインダーを の金属とであることが終いて生成物を回収することからなる。

く、 金属被覆中空微小球体が乾燥するまで、間歇的に混合し、 間歇的にタンブルする。 得られた金属被覆中空微小球体を次 いで回収する。

更に特に、本発明による金属被覆中空微小球体の調製法は、(a) 大量の中空微小球体を約3ないし約6重量%(最終生成物の重量基準)の熱硬化性パインダー接着剤と中空微小球体が溺れるまで激しく撹拌すること; (b) 6~10ミクロンの平均サイズを有する金属フレークを、工程(a) からのこのような湿潤中空微小球体に、湿潤中空微小球体が完全に金属フレークによって披覆されるまでゆっくり流加すること; (c) 工程(b)からの金属被覆中空微小球体の温度を約220°Fと約240°Fとの同の温度にまで上昇させるためにゆっくり熱を加えることによって金属フレークを湿潤中空微小球体に結合させること; および(d) 更に加熱することなく得られた金属被覆中空微小球体が乾燥するまで、工程(c) からの金属被覆中空微小球体を間歇的に撹拌することからなる。

最初の中空数小球体とパインダーとの混合の間に、混合物の温度を約 120° Fないし約 180° Fの範囲に、舒ましくは 140° Fおよび 180° Fの間に上昇させるために熟を加えることができる。本方法は、基本的に非溶剤のものである。

上記方法において、接着性パインダーを、既に多量の新球体、即ち聞小球体が終入されている混合容器内に最初に導入する。微小球体へパインダーを適用する適当な技術には、微小球体上へパインダーを直接注ぐことと同様に、吸奪注が含まれる。かくして、接着剤はミスト、液または蒸気の形で容

本発明の目的は、金属被覆中空微小球体を製造する簡単な方法を提供することである。

本発明のなお他の目的は、常出した金属表面を有する金属 被覆中空微小球体を製造することである。

本発明のさらに他の目的は、消散成分、海洋被覆刑および /または塗料、ガラス状コンクリート、EMI 遠蔽材および RFI 遠蔽材を含む広範囲の種々の末端用途の適用に適した 金属被腎中を微小粒体を提供することである。

本発明のなお別の目的は、使用に先立って中空数小球体を 酸前処理する必要性を回避する方法を提供することである。

本発明の他の目的、態線および特徴は、その方法および操作と同様に、以降の記載および本明翻書の一部を構成する付 民額求の範囲全てを考慮してより明らかになるであろう。

発明の詳細な説明

本発明の方法は、一般に次の工程の組合せからなる。所定 最の中空微小球体を接着剤、好ましくは熱硬化性接着剤と中 空微小球体が濡れる、即ち、接着性パインダーで被覆される まで、激しく混合しブレンドする。次に、フレーク状の所望 の金属を醤剤中空微小球体にゆっくり近加し、それによりする。 能出した金属表面を有する金属被覆中空微小球体を調整する。 続いて、該微小球体を最高約 350° Fの温度までゆっくり均 一に加熱することを含む該パインダーの硬化によって該金属 フレークは中空微小球体に永久的に結合される。この硬化工 程に続いて、金属被覆中空微小球体を、更に加熱することな

器中に導入され得る。しかしながら、この適用の間中、微小 球体と接着性パインダーとは、微小球体の適切な被覆を確保 するように慣拝しなくてはならない。

次に、所望量の金属フレークを混合容器に、好ましくはゆっくり添加する。金属フレークの添加は、予め未硬化接着性パインダーで被覆された微小球体が金属フレークによって完全におおわれるまで続ける。金属フレークは未硬化接着性パインダーに突き刻さる傾向がある。受容できる適切な金属フレーク被覆は、目視検査によって容易に決定できる。さらに触しい最終用途応用のためにより以上の関節が要求され、そのような場合には、例えば40倍の顕微鏡での定期的サンプル検査が、例示的調節技術である。

本発明の生成物の代表的最終用途には、

- (a) 手術室および飛行機中における如き厳しい応用での静 質気を関節するための様分材料中の用流:
- (b) アリント回路基板の如き集積回路中のシールド層中の 用途: および
- (c) ソリッドまたはフレキシブル落体が無線周波数シールド用の電導性を有する外間を必要とする成形での用途が含まれる。 適切な成形法には射出成形または室内粉末被覆技術が含まれる。

本発明においての使用に適した中空微小球体には、広範囲の種々の市阪級の微小球体製品が含まれる。一般に、中空微小球体は約60μから約180μまでの範囲の平均粒子サイズ 従を有している。もちろん、該中空微小球体はもっと大きい 径を有していてもよいが、一般に平均径は上記範囲内に入る。 さらに特に、中空微小球体は100 μと180 μの間の範囲、より さらに特に100ないし150 μの平均粒子径を有する。さらに有 利には、微小球体は平均粒子サイズの狭い分布を有する。本 方法で使用される中空微小球体のサイズは、平均径粒子サイ ズ関係から、本方法で使用される金属フレークの重量パーセ ントに影響する。中空微小球体がより大きくなると金属フレ ークの必要量はより多くなる。

有利には、本製品を製造するために、中空フライアッシュ 做小球体が本方法で使用される。このような中空微小球体は 高い圧輸効度を示し、微しい撹拌で生ずる若しい勢断量に耐 える。ここでの使用に適した代表的フライアッシュ中空微小 球体を下記第1 級に記載する。

郑 1 表

代表的フライアッシュ中望欧小泉	体の化学分析
成分	武量%
シリカ(SiO,として)	55.0~66.0
アルミナ(A&10:として)	25.0~30.0
酸化鉄(fe,0,2として)	4.0~10.0
カルシウム(C=Oとして)	0.2~ 0.6
マグネシウム(MgOとして)	1.0~ 2.0
アルカリ (Na.O. K.Oとして)	0.5~ 4.0

中空微小球体は本質的に乾燥している。即ち好ましくは中

らに詳しくは、金属フレークの平均サイズは、例えば約2μから約10μ(これを含む)までの範囲であり得る。好ましくは、金属フレークの平均サイズは約6μないし約10μの範囲である。有利なことに、この後者の範囲は、所望の最終用途応用に適した審美的に満足できる製品になる。本発明の方法でフレークの形で使用される代表的金属には、例えば、亜鉛、アルミニウム、銀、銅、ステンレススチール、白金および金が含まれる。

典型的には、金属フレークをバインダー接着剤で被覆した は小球体と、接着性バインダー液覆中空微小球体の重量の約 15ないし約30重量%の範囲の量で激しくプレンドする。 特に、そしてより好ましくは、金属フレークを約17重量% ないし約25重量%の範囲の量で添加する。最も有利には、 金属フレークを約18ないし約22重量%の量で添加する。 この接着の重量パーセント範囲は、中空微小球体が約185~ 170μ の平均粒子サイズを有するとき最も有利を結果を提供 する。過剰の金属フレークはこの工程または次の最終製品の 仕上げの間に容易に除くことができる。

硬化工程の間、温度は好ましくは上昇され、約 350° Fより低く、有利には 300° Fより低く維持される。さらに特に、温度を続いて数分以内に、目視観察または他の手段によって熱硬化性パインド接着剤が硬化を始めたことが明らかになるまで均一に上昇させる。典型的には、温度がゆっくり約220° F~約 240° Fに上昇した後、バインダーは2 ,3 分以内に硬化を始める。大量生産工程では、この工程は流切な計時機構

空微小球体は本発明で使用される前は実質的に無水である。 本発明の方法において、微小球体は最終製品の重量基準で 約3〜約6重量%のパインダー接着剤と混合する。パインダ 一接着剤は、再び最終製品の重量基準で約3ないし約4重量 %の範囲のより少い量で使用することもできる。

本方法で使用される接着性パインダーは好ましくは熱硬化 型接着剤である。さらに特に、パインダーは反応性稀釈剤と 共に高い温度で重合し得る有機反応性器官能器を有する有機 官能性シランから成る。 該稀釈剤は、 該シランをエキステン ドし、またそれと共重合する傾向とがある。

シラン分子の無機成分は混合工程で記述した低い温度で飲小球体に付着し、加水分解反応によって微小球体に共有結合する。硬化工程の間に、シラン分子の有機成分は反応性稀釈剤と共重合し架橋結合して中空微小球体に並属フレークを結合させる熱硬化蛋合体を形成する。

代表的有機官能性シラン製品は、例えば3〔2〔ビニルベンジルアミノ〕エチルアミノ〕プロビルトリメトキシシランである。 適切な反応性共重合性成分には、例えばガンマーブチロラクトンの如き種々のラクトンが含まれる。

本発明で使用される金属フレークは非常に小さいサイズである。フレークはできる限り低い平均フレークサイズを有すべきである。平均フレークサイズが大きくなるほど、このような中空厳小球体を含む益料または他の被覆物によって平滑な仕上げを提供することがより困難になる。また、金属フレークの微小球体への結合は大きい粒子サイズと相反する。さ

と結合してサーモスタットで調節することができる。

本発明の加熱工程は重要である。過剰の加熱または過剰の 熱を与える速度では、不適当に硬化した製品および例えば金 属フレークの間張係数と中空微小球体の閉張係数の差違から 生ずる欠点になる。かくして、過剰の熱は金属フレークを助 張させ破壊し工程(e)の間に中空微小球体からはがす。

バインダーが硬化を始めた後、製品を非常に注意深くしかし間歇的に周期的基準でタンプルまたは混合する。間歇的タンプルは数分間またはもっと長く行なったり止めたりである。例えば、ブレンダー、ミキサーまたは他の類似の通常の姿置内で、硬化される製品を静止状態に2、3分間放置し、次ルで非常に短時間、一般的に約1.5分間混合またはタンプルし、次に静止状態にする。この間歇的サイクルまたは混合/タンプルは木発明のこの段階の間約15~20回起こさせ得る。この段階の間に、例えば、水和の水またはメチルアルコールの知き種々の割生物が除かれる。それに加えて、間歇いに会またはタンプルは、バインダー接着剤が適切に硬化し、一方同時に金属フレークが微小球体から剥離しないことを確実にする。

本発明の製品は優れた物理的性質を有し、意外にも通常の 応用において、単金属の重量の約10倍まで置き換えること ができる。更に、このような製品を含む消散的(dissipative) 被覆は有利な性質を有する。

 て、本発明は、付成した請求の範囲の精神および範囲内に含 まれる種々の変形および同等の修正をカバーする。

国際開発性 (日本 日本 PCT/USS5/92533 T NATTER Of second distributions controls sends, include add 1

L CLAS	SINCATIO	OF BUILDINGT MAT	TER (II navoral pipay)	-	pundate energ, in	****	
		red Perry Cleanstate				G	
177	C1.4	2C5D 1/36, 27/2C5 214	7/00: 3323 217. 221	.3/	16 29/404 4	D6. 40	·
5. 5151.0	V STARCH	***					
-	an Broken (Coan Sycamor		
IJ.	5.	427/205, 2	14, 217, 2	21;	428/405,	406, 1	07
		to the Greek	the burt Date	017 Inc	Posts or the Party	an Anertrus r	
		IN OF STREET					
Company ,		es of Document, 17 with					Remark to Claus So. 10
Y		. 3.917.547	MASSEY				1-20
A.	US, A	. 3.988.494	PUBLISHED McADO#	26	CC TCBER	1976	1-20
¥	US, A	. 4.336.294	FUELISHED WALLACE	22	JUNE 198	2	1-20
A	US. A	. 3,258,477	PUBLISHED PLUBLISHMA	28	JUNE 196 ED AL	6	
A	US. A	. 3.365.315	CEHELIEUS A TE 702E.	23 L	JANUARY	1967 -	1
A	US. A	. 3,649,320	PUELISHED YATES	15	MARCH 19	72	;
À	U3. A	. 3.697,050	PUTLISHED	17	COTCEER	1972	!
λ		. 3,915.735					:
٨	75. A	. 5.137.367	AVELISHED SAUPLE ZE	30 A1	JANUARY .	1979	i i
۸	25. A	4,141,751	FUELISKED KCRELAND	27	YERUREY	1979	!
	-			-	-		
* Impaid component of that demonstra id: "A" possessed polyring the paramet data of the spt which is used operationed to be of polyring recognite. "A" possessed to be a polyring that operates "A" before degrees and polyring that the spt which is used on the polyring of the polyring that the polyr							
To complete the products of the line interested of products of products for products and products of products of products of the products of the line							
The desiration of the first states or proper plants or freedom in the first pass							
color theirs combination their strategy to be selected and strategy at a select							
* ~ ~	-	party back to the reference		-4-			-
IV, CENTIFICATION							
Date of the Adeal Common of the Improvement Assets 1 2.0 Fact 1086							
IEA/US CREAT A LIBERTAN							
							EDEN .

m. DOCU	MEANTS CONSIDERED TO BE RELIVANT CONTINUED FROM THE SECOND SHEETS							
ا بسیب	-		Description of some in	-	el 100	ا بجيمه اد	Property of Chairs Steel	
٨	US,	۸,	4,143,202	PUBLISHED 06 TSENG ET AL	MARCH	1979		
٨	us.	٨,	4,455,345	PUBLISHED 19 TEMPLE	JUNE :	1984		
P, i	73,	۸.	4,496,475	PUBLISHED 29 ABRAXS	JAMUA	RY 1985		
	•	•						
							1	
•								
. ;	İ							
				·				
1								
Ì							1	

第1頁の統含 動int_Cl.*	融別記号	庁内整理番号
// B 05 D 7/24	302 303	Y - 7258 - 4 F B - 7258 - 4 F
B 32 B 1/00 C 04 B 29/10	3 0 3	6617-4F 6865-4G
C 08 K 7/22	CAH KCL	D - 8845-41
9/02	CAH KCN	E - 68454 I
C 09 D 5/24 7/12	POW	6945-4J 6845-4J
H 01 B 1/22		D -8222-5E